ich in meinen oben citirten Beiträgen zur vergleichenden Anatomie und Physiologie des Gefäss-Systems gezeigt habe, zuletzt ausgetrieben wird. Denn es ist leicht einzusehen, dass das Herz bei der vielen Arbeit, welche es leistet, und wegen des damit verbundenen raschen Stoffwechsels ein sauerstoffreiches Blut nöthig hat, wie denn auch die Kranzschlagader, soviel mir bekannt ist, bei keinem beschuppten Amphibium aus einem andern Gefäss-Stamme, als aus der rechten Aorta hervorgeht.

Über ein neues Vorkommen von Zirkoniumoxyd.

Von dem w. M. **Prof. A. Schrötter.**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 2. November 1854.)

Das Zirkonium gehört, obwohl man es ausser im *Hyazinthe (Zirkon,* der*)* noch in mehreren anderen Mineralien, wie im *Eudialith, Oerstedtit, Malakon, Zeagonit, Ostranit* u. m. a. gefunden hat, immer noch zu den seltenen und wenig untersuchten Stoffen. Ja es ist, den leider noch nicht beendigten Versuchen von Svanberg zufolge, möglich, dass das, was man bisher für Zirkoniumoxyd *(Zirkon,* das*)* hielt, ein Gemenge verschiedener noch nicht vollständig getrennter Oxyde ist. Unter diesen Umständen dürfte die Auffindung von Zirkoniumoxyd in einem längst bekannten und in grosser Menge vorkommenden Minerale, wenigstens für die Wissenschaft nicht ohne Interesse sein.

Bekanntlich findet sich auf der Sau-Alpe in Kärnten in einer Höhe von etwa 6000 Fuss ein Mineral, das nach dem um die Kunde des Vaterlandes verdienten Baron Zois den Namen *Zoisit* erhielt. Nach einer Mittheilung, welche ich der Güte des Herrn Franz von Rosthorn verdanke, kommt der Zoisit in linsenförmigen Ausscheidungen lagerartig in Eklogit vor, der ein von Ost nach West streichendes Lager in Gneus bildet. Die Stelle wo der Zoisit gebrochen wird, liegt an der westlichen Abdachung der Sau-Alpe und in der Nähe einer Quelle, dem Kupplerbrunnen, unweit einer Felsengruppe, der grosse Sau-Ofen genannt.

Im naturhistorischen Mineralsysteme gehört der Zoisit zu der Species *prismatoidischer Augit-Spath* und ist eine der zahlreichen Varietäten derselben, welche unter dem Namen *Epidot*, *Pistazit* etc. bekannt sind.

Der Zoisit erscheint in grünlich-grauen, undurchsichtigen, an der Oberfläche rauhen, langen, oft gebogenen Prismen mit rhombischer Basis, die in einen blaulichen Quarz eingewachsen sind und niemals mit Endspitzen gefunden werden. Auch die best ausgebildeten Krystalle sind in ihrer Masse nicht homogen, indem sie Einschlüsse von Quarz und von Kalkspath enthalten, der durch Eisenoxyd braun gefärbt ist.

Die Aufmerksamkeit der Mineralogen wurde durch die schon von Mohs gemachte Beobachtung auf dieses Mineral gelenkt, das zuweilen scharf ausgebildete Krystalle von Hyazinthen, an denen die Flächen mehrerer stumpfer und spitzerer Pyramiden vorkommen, eingewachsen enthält. Das unerwartete Auftreten eines so seltenen Minerals an einem durch seine herrliche Lage und seine Nachbarschaft so ausgezeichneten Punkte, veranlassten Herrn von Rosthorn und mich schon im Jahre 1829 die Zoisite der Sau-Alpe mineralogisch näher zu untersuchen, wir gewannen aber nur die Überzeugung, dass sich darin sehr selten Hyazinthe finden, ein Resultat, das auch durch alle späteren Erfahrungen bestätigt wurde.

Schon damals vermuthete ich, dass der Zoisit auch noch in seiner Masse Zirkoniumoxyd enthalten dürfte, da kein Fall bekannt ist, wo eine Mutterlauge, aus der eine Substanz herauskrystallisirt, nichts von dieser zurückbehält. Die Versuche in unseren Laboratorien liefern genügende Beweise dafür; in der Natur hat sich diese Thatsache überall, wo man darauf achtete, bestätigt, und so war es auch in diesem Falle. Indem ich durch eine zufällige Veranlassung wieder auf diesen Gegenstand zurückkam, zeigte es sich, dass der Zoisit von der Sau-Alpe neben Kieselsäure, Alumin (Thonerde), Kalk, Eisenoxyd und Spuren von Magnesia und Manganoxydul noch Zirkoniumoxyd enthielt.

Die quantitative Analyse des Zoisit wurde von dem Techniker Herrn Kulesza in meinem Laboratorium mit lobenswerther Sorgfalt in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem 4 Grammen des fein geschlemmten Minerals mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen waren, wurde die erkaltete

Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt, zur Trockenheit abgedampft; nochmals in gleicher Weise mit Salzsäure behandelt und endlich alles durch Digestion in dieser Säure lösliche von der zurückbleibenden Kieselsäure abfiltrirt. Dieselbe wog nach dem Glühen 1·76 Grm., was 44 Pct. Kieselsäure entspricht.

Dem Filtrate wurde nun so viel Ammoniak zugesetzt, dass es nur noch etwas sauer reagirte, dann wurden durch Zusatz von Schwefelammonium alle Stoffe ausser dem Kalke und der Magnesia gefällt. Letztere wurde der geringen Menge wegen, in welcher sie in dem Minerale enthalten ist, nicht weiter beachtet, der Kalk aber in gewöhnlicher Weise mit oxalsaurem Ammoniak bestimmt. Der aus dem oxalsauren Kalke gewonnene kohlensaure Kalk wog 1·269 Grm., was 17·775 Pct. Kalk entspricht.

Der, wie oben angegeben, mit Schwefelammonium erhaltene Niederschlag bestand aus Alumin (Thonerde), Zirkon, Schwefeleisen und Schwefelmangan; derselbe wurde mit Salzsäure behandelt, vollständig oxydirt und durch im Überschusse zugesetztes Ätzkali alles gefällt, das Alumin aber gelöst.

Das aus dem Filtrate durch Chlorammonium gefällte Alumin wog 1·239 Grm., das ist 30·975 Pct.

Um das Eisenoxyd von dem Zirkon (Zirkoniumoxyd) zu trennen, wurden beide in Salzsäure gelöst, Weinsäure zugesetzt und dann mit Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen gefällt.

Das hieraus erhaltene Eisenoxyd wog 0·197 Grm. oder 4·925 Pct.

Das Zirkon, welches beim Verkohlen und schliesslichen Verbrennen der Kohle zurückblieb, wog 0·08 Grm., beträgt also 2·0 Pct.

Die Zusammensetzung des Zoisits ist demnach folgende:

Kieselsäure	44·000
Alumin	30·975
Kalk.	17·775
Eisenoxyd	4·925
Zirkoniumoxyd	2·000
	99.675

Dass der auf die angegebene Weise erhaltene Körper nichts anderes sein konnte als Zirkoniumoxyd, geht aus dem Gange dieser

Analyse selbst hervor. Kalk kann es nicht sein, da es durch Ammoniak und Kali gefällt wird, und Alumin nicht, weil es in letzterem unlöslich ist. Von der Kieselsäure unterscheidet es sich schon dadurch, dass es mit Salzsäure zur Trockenheit abgedampft in Säuren löslich bleibt. Die für das Zirkon so charakteristische Reaction, nämlich mit schwefelsaurem Kali ein fast unlösliches Doppelsalz zu bilden, schliesst die Möglichkeit einer Verwechslung mit Thoriumoxyd aus.

Es ist nicht uninteressant in Erinnerung zu bringen, dass der Zoisit von der Sau-Alpe schon im Jahre 1807 von Klaproth, dem Entdecker des Zirkoniumoxydes analysirt wurde, ohne dass er dieses darin nachwies, obwohl es ihm bereits seit 1789 bekannt war. Da man von dem Vorkommen des Hyazinthes in diesem Minerale damals noch nichts wusste, so war auch gar keine Veranlassung vorhanden nach dem Zirkoniumoxyde zu suchen.

Klaproth gibt für die beiden Varietäten des Zoisites, die er analysirte, folgende Zusammensetzung an[1]):

Kieselsäure	45	47·5
Alumin	29	20·5
Kalk	21	17·5
Eisenoxyd	3	4·5
Wasser	—	0·75.

Die Wasser enthaltende Varietät war etwas verwittert.

Bei einem Minerale, das frei von fremdartigen Beimengungen zu erhalten nicht möglich ist, und bei der Unvollkommenheit der zu jener Zeit bekannten Methoden der Trennung, ist die Übereinstimmung in der Zusammensetzung mit der oben angegebenen immerhin gross genug. Die Kieselsäure ist jedenfalls in allen drei Analysen zu gross gefunden worden, da es unmöglich ist das Mineral ganz von dem mechanisch anhängenden Quarze zu befreien. Das Zirkon ist bei Klaproth sehr wahrscheinlich beim Eisenoxyd geblieben, da nach Abscheidung der Kieselsäure alles mit Ammoniak fällbare durch dasselbe abgeschieden wurde.

Es frägt sich nur noch, in welcher Form das Zirkon im Zoisit der Sau-Alpe enthalten ist, ob nur als Gemengtheil oder etwa als

---

[1]) Dessen Beiträge etc. Bd. IV, S. 183.

zur chemischen Zusammensetzung desselben gehörend. Für ersteres spricht der Umstand, dass eine Ausscheidung von kieselsaurem Zirkoniumoxyd in Form von Hyazinth bei dem Minerale wirklich stattfindet und daher etwas davon darin fein vertheilt zurückbleiben kann, dagegen scheint aber zu sprechen, dass der fein geschlemmte Zoisit mit concentrirter Schwefelsäure gekocht an diese ausser Kalk und Alumin auch Zirkon abgibt, während Hyazinth bei gleicher Behandlung unverändert bleibt. Da indess die Zoisite *(Kalk-Epidot)* von anderen Fundorten, wie die Analysen von Bucholz, Thomson, Geffken und Besnard zeigen [1], in ihrer Zusammensetzung ziemlich nahe übereinstimmen, so wäre ein *Zirkon-Zoisit (Zirkon-Kalk-Epidot)*, in welchem der Kalk theilweise durch Zirkon vertreten ist, nicht unmöglich. Nur fortgesetzte Analysen der Epidote und Zoisite verschiedener Fundorte können hierüber Aufklärung verschaffen.

Jedenfalls ist der Zoisit von der Sau-Alpe ein schätzenswerthes Mineral zur Darstellung des Zirkoniumoxydes. Als hierbei einzuschlagendes Verfahren dürfte sich, wenigstens in den ersten Operationen, dasselbe empfehlen, welches oben bei der Analyse des Zoisits befolgt wurde.

Das Mineral wäre durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali, welches frei von schwefelsauren Salzen sein muss, aufzuschliessen und dann auf die gewöhnliche Weise die Kieselsäure und der ungelöst gebliebene Theil desselben durch Behandlung mit Salzsäure abzuscheiden. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung enthält Kalk, Alumin, Eisenoxyd, Manganoxydul und das Zirkon. Bei Zusatz von Ätzkali oder Natron in Überschuss bleibt ein Niederschlag, der im ungünstigsten Falle $1/4$ seines Gewichtes Zirkoniumoxyd enthält.

Das Übrige ist hauptsächlich Eisenoxyd mit geringen Mengen an Kalk, Manganoxydul und Magnesia. Es dürfte am vortheilhaftesten sein diesen Niederschlag in Salzsäure zu lösen und die Lösung nach dem von Hermann angegebenen Verfahren zuerst verdunsten zu lassen, wodurch das mit acht Äquivalenten Wasser verbundene Oxychlorid Zr_3Cl_2O herauskrystallisirt, während in der darüber stehenden Flüssigkeit fast kein Zirkoniumchlorid zurückbleibt.

---

[1]) S. Rammelsberg's Handwörterbuch. Art. Epidal.

Wird dieses an der Luft fatiscirende Oxychlorid getrocknet, so scheint es in den Körper Zr_3ClO_2,HCl überzugehen, der bei vorsichtig gesteigerter Temperatur alles Hydrochlor abgibt, so dass eine weisse in Wasser unlösliche Masse, das Oxydchlorid $Zr_3\,ClO_2$ zurückbleibt, welches dann leicht durch Auswaschen von den noch anhängenden fremden Körpern gereinigt werden kann.

Ich habe aus Mangel an Material noch nicht Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, ob das hier vorgeschlagene Verfahren mit Vortheil praktisch ausgeführt werden kann, glaube aber, dass demselben kein Hinderniss entgegenstehen dürfte.
